

Раздел 1. ПРОИЗВОДСТВО ГЛИНОЗЕМА

УДК 669.721:542.06

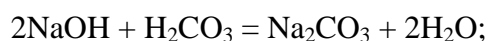
КРАСНЫЕ ШЛАМЫ ГЛИНОЗЕМНОГО ПРОИЗВОДСТВА ПЕРСПЕКТИВНЫЙ ИСТОЧНИК ЦИРКОНИЯ

*В.М. Скачков, И.С. Медянкина, Л.А. Пасечник, И.Н. Пягай, Н.А. Сабирзянов,
Л.М. Скрябнева, В.Т. Суриков, С.П. Яценко*

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт химии твердого тела
УрО РАН», г.Екатеринбург, Россия, skachkov@ihim.uran.ru

Мировое производство циркониевых концентратов по данным [1] падало в течение нескольких лет (в 2015 примерно на 5% по сравнению с 2014, а в 2016 году еще на 3,9% по сравнению с 2015) и лишь в 2017 наметился рост, но производство все равно не успевает за потреблением, которое увеличивается [2], отсюда возникает необходимость поиска новых источников циркония. Красные шламы (КШ) – отходы глиноземного производства, которые являются источником целого ряда ценных компонентов. В первую очередь ученые и технологи обращали внимание на извлечение скандия [3-5], но, несмотря на многочисленные исследования по переработке шламов, нет ни одного производства редких металлов из этих отходов. Разработанная в последнее время и проверенная на полупромышленной установке (ООО «Техногория, на территории ОАО «БАЗ-СУАЛ») карбонизационная технология обработки КШ показала себя наиболее перспективной. В шламохранилища уральских заводов (ОАО «УАЗ-СУАЛ» и ОАО «БАЗ-СУАЛ») ежегодно поступает более 1000 т оксида циркония. В ИХТТ УрО РАН с 1980-х годов ведутся разработки по извлечению ценных компонентов из КШ, определяются режимы и условия получения различных видов продукции, ведется подбор соответствующего оборудования [6-9]. Принципиальная технологическая схема переработки красных шламов глиноземного производства с получением конечного цирконий-содержащего продукта приведена на рисунке 1.

Главным процессом в схеме является карбонизация КШ, основанная на способности переходных металлов образовывать карбонатные комплексы. В качестве источника CO_2 используются дымовые газы печей спекания, дымовые газы после очистки от пыли принудительно прокачивают через пульпу КШ, в которой содержится щелочь, взаимодействующая с углекислым газом:



Концентрация NaHCO_3 в конце процесса устанавливается в диапазоне 80-110 г/дм³.
Переход циркония(IV) в раствор при карбонизации пульпы КШ связан с образованием комплексов типа $\text{Na}_4[(\text{Zr,Ti})(\text{CO}_3)_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Состав исходного КШ и получаемого карбонатного раствора, а также продукты гидролиза представлены в таблице 1.

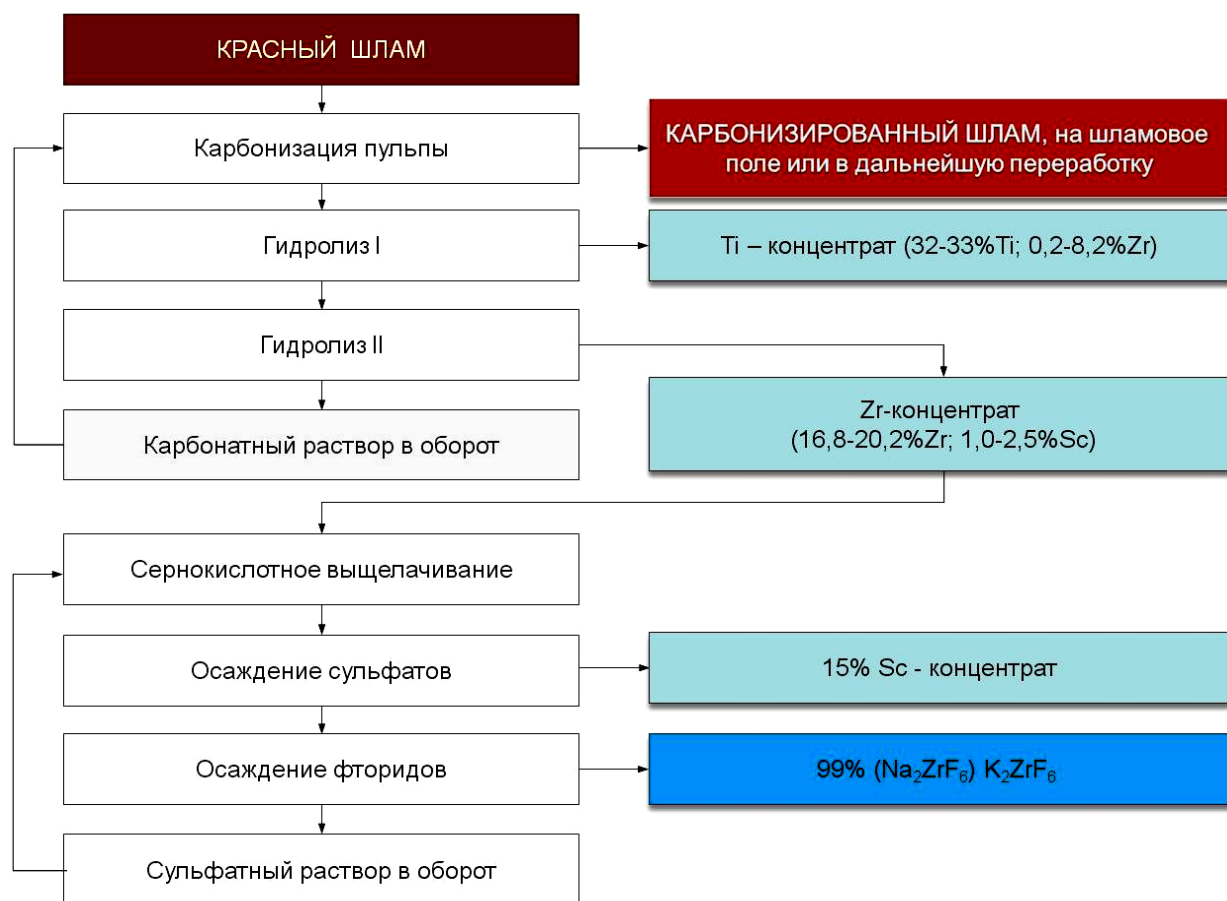


Рис.1. Принципиальная схема содо-щелочной технологии переработки красных шламов глиноземного производства

Таблица 1

Составы: красного шлама, раствора после карбонизации и продуктов гидролиза I и II

№	Элемент	Zr	Ti	Sc	Fe	Ca	Si
1	КШ, масс.%	0,064	2,7	0,012	29,1	8,7	4,6
2	Карбонатный раствор, мг/дм ³	44,5	25,0	5,4	3,4	15,0	1,0
3	Осадок гидролиза I, масс.%	8,0	32,5	0,015	27,5	3,6	2,8
4	Осадок гидролиза II, масс.%	20,2	1,7	1,9	1,6	1,5	3,1

В результате карбонизации поглощаются дымовые газы, pH пульпы КШ снижается с 10-12 до 8-9. Для отдельного выделения титана (IV) и циркония (IV) проводится двойной гидролиз карбонатных растворов. Во время гидролиза I температура раствора 80 °C, каустической содой повышают pH до 10-10,5, и в результате разложения карбонатных комплексов выпадает осадок (табл.1, №3), в котором преимущественно сконцентрирован гидроксид титана(IV). На стадии гидролиза II температуру поднимают до 95-100 °C, а pH раствора до 12, процесс полного разрушения комплексов протекает за 5-6 часов. Полученный осадок (состав в табл. 1, №4) направляется на растворение в серной кислоте. Концентрация циркония(IV) в получаемых сульфатных растворах может достигать 40 г/дм³, состав растворов вскрытия концентрата и нерастворимого остатка представлен в табл. 2.

Таблица 2

Состав раствора и нерастворимого остатка вскрытия концентрата

Элемент	Zr	Ti	Na	Sc	Fe	Al	Ca	Si
Раствор, г/дм ³	18,5	3,5	13,8	2,0	2,2	0,5	0,4	0,05
Остаток, масс. %	0,2	0,5	0,02	0,01	8,2	1,5	13,4	28,0

Высаливанием серной кислотой из раствора удаляется скандий(III). Далее ведется осаждение циркония(IV) в виде фторидных солей или фторосульфатов (Zr(SO₃F)₄) [10]. В результате введения в раствор смеси фторида щелочного металла и фтороводородной кислоты, цирконий выпадает в осадок (98,0-99,8%). Взаимодействие в растворе протекает согласно реакции:



Состав осадка по данным РФА следующий: 50% Na₂ZrF₆·NaF и 50% NaF·HF. После промывки кислотами и спиртом был получен гексафтороцирконат калия (K₂[ZrF₆]) с низким содержанием примесей титана и гафния [11]. Сквозное извлечение циркония из КШ по данной технологии может достигать 60%, что при объемах глиноземного производства даст значительное количество этого, несомненно, ценного металла, а также улучшится экологическая обстановка (поглощение углекислого газа, снижение pH КШ, выводимого в шламохранилище), не будет образовываться новых отходов производства, попутно извлекутся титановый и скандиевый концентраты, которые пригодны для дальнейшей переработки.

Литература

1. U.S. Geological Survey. Mineral Commodity Summaries. (January 2016, 202p. January 2017, 202p. January 2018, 200p.)

2. Петров И.М. Перспективы развития мирового рынка РЗМ. / И.М. Петров // Актуальные вопросы получения и применения РЗМ-2015: Сб. материалов международной научно-практической конференции. – М.: ОАО «ИНСТИТУТ ГИНЦВЕТМЕТ». – 2015. – С.13-15.

3. Имидеев В.А., Александров П.В., Бобоев И.Р. Интенсификация процесса выщелачивания скандия из красных шламов в карбонатно-бикарбонатные растворы // Цветная металлургия. – 2016. – №5. С.22.

4. Медведев А. С., Киров С. С., Хайруллина Р. Т., Сусс А. Г. Карбонизационное выщелачивание скандия из красного шлама с применением предварительной газации пульпы углекислым газом // Цветные металлы. –2016. –№6. С. 67–73.

5. O.V. Petrakova, A.V. Panov, S.N. Gorbachev, O.N. Milscin. Improved efficiency of red mud processing through scandium oxide recovery // Bauxite Residue Valorisation and Best Practices. Leuven. 5-7/10/2015. Pp.355-362.

6. Пасечник Л.А., Пягай И.Н., Скачков В.М., Яценко С.П. Извлечение редких элементов из отвального шлама глиноземного производства с использованием отходящих газов печей спекания Экология и промышленность России. 2013. №6. С.36-38.

7. И.Н. Пягай, Л.А. Пасечник, А.С. Яценко, В.М. Скачков, С.П. Яценко // Утилизация шлама глиноземного производства. Журнал прикладной химии. 2012. Т.85. №11. С.1736-1740

8. Патент 2478725 РФ. С22В59/00, С01F17/00, С22В3/06(2006.01). Способ получения оксида скандия. / Л.А. Пасечник, С.П. Яценко, И.Н. Пягай; Институт химии твердого тела Уральского Отделения Российской Академии наук. № 2011137733/02; заявл. 13.09.2011; опубл. 10.04.2013. Бюл. №10.

9. Пасечник Л.А., А.Г. Широкова, С.П. Яценко, И.С. Медянкина Концентрирование и очистка редких металлов при переработке техногенных отходов // Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение. 2015 (31). №5. С. 186-189.

10. Годнева М.М., Мотов Д.Л. Химия подгруппы титана. Сульфаты, фториды, фторосульфаты из водных сред. М.: Наука, 2006. 302 с.

11. Патент 2623978 РФ. С22В34/14(2006.01), С22В3/44(2006.01). Способ извлечения циркония из кислых водных растворов. / В.М. Скачков, Л.А. Пасечник, И.Н. Пягай, Л.М. Скрябнева, И.С. Медянкина, С.П. Яценко, Н.А. Сабирзянов; Институт химии твердого тела Уральского Отделения Российской Академии наук. № 20161054391; заявл. 17.02.2016; опубл. 29.06.2017. Бюл. №19.